

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-312809

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

D01F 9/14

H01M 4/02

(21)Application number : 10-071227

(71)Applicant : PETOCA:KK

(22)Date of filing : 06.03.1998

(72)Inventor : TAMAKI TOSHIO  
NISHIMURA KASUKE  
NAKAJIMA HIDEYUKI

(30)Priority

Priority number : 09 72824 Priority date : 11.03.1997 Priority country : JP

(54) GRAPHITE MATERIAL FOR HIGH CAPACITY NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY NEGATIVE ELECTRODE AND MANUFACTURE THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase charge-discharge electric capacity of a battery, and improve a charge-discharge cycle characteristic in high energy density by forming a mixture of pitch and a boron compound into fiber, then graphitizing the fiber after isolubilization, carbonizing processing and pulverization to form susceptibility-specified pitch graphite fiber milled and using the milled as a negative electrode.

SOLUTION: A pitch graphite fiber milled obtained in such a way that a homogeneous mixture of pitch and a boron compound is formed into fiber, and then is insolubilized in oxidizing gas and carbonizing processing is also performed in inert gas, and graphitizing processing is performed in the next place after being pulverized, is used as a graphite material for a negative electrode. Magnetic susceptibility of this graphite fiber milled is set not less than  $(-5 \times 10^{-6} \text{ [emu/g]})$ . The pitch of a raw material is desirable to be easily graphitizable pitch to substantially show a mesophase 100% in a molten state. The boron nitride content of a graphite material surface part is desirably set not more than 10%. A softening point of the pitch is desirably set not more than 350° C for being formed into fiber. The pitch is desirably mixed uniformly with a boron compound in a molten state.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-312809

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58
D 0 1 F 9/14	5 1 1	D 0 1 F 9/14 5 1 1
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02 D

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願平10-71227	(71) 出願人	000137030 株式会社ベトカ 東京都千代田区紀尾井町3番6号
(22) 出願日	平成10年(1998)3月6日	(72) 発明者	玉木 敏夫 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会 社ベトカ内
(31) 優先権主張番号	特願平9-72824	(72) 発明者	西村 嘉介 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会 社ベトカ内
(32) 優先日	平9(1997)3月11日	(72) 発明者	中嶋 秀行 茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 株式会 社ベトカ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 伊藤 稔 (外2名)

(54) 【発明の名称】 高容量非水系二次電池負極用黒鉛材及びその製造法

(57) 【要約】

【解決手段】 ① ピッチとホウ素化合物との均質混合物を繊維化し、不融化し、炭化し、次いで該炭素繊維を粉砕した後、黒鉛化して得たピッチ系黒鉛繊維ミルドであって、磁化率が $-5 \times 10^{-6}$  [emu/g] 以上である非水系二次電池負極用黒鉛材。② ピッチが熔融状態で実質的にメソフェーズ100%を示す易黒鉛化性ピッチであること。③ 黒鉛材表面部分の窒化ホウ素含有量が10wt以下であること。④ ピッチにホウ素化合物を均一に熔融混合後、繊維化し、不融化し、不活性ガス中で500~1200℃で炭化し、次いで平均粒径10~50μmに粉砕して炭素繊維ミルドとし、不活性ガス中で2300℃以上で黒鉛化する方法。⑤ 黒鉛化が窒素ガス中であること。

【効果】 放電容量が大きく、初回充放電効率が高く、繰返し充放電特性に優れている。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 ピッチとホウ素化合物との均質混合物を繊維化し、次いで酸化性ガス中で不融化し、さらに不活性ガス中で炭化処理し、次いで該炭化繊維を粉碎した後、黒鉛化処理して得たピッチ系黒鉛繊維ミルドであって、磁化率が $-5 \times 10^{-6}$  [emu/g] 以上であることを特徴とする、非水系二次電池負極用黒鉛材。

【請求項2】 ピッチが溶融状態で実質的にメソフェーズ100%を示す易黒鉛化性ピッチであることを特徴とする、請求項1記載の非水系二次電池負極用黒鉛材。

【請求項3】 黒鉛材表面部分の窒化ホウ素含有量が10wt%以下であることを特徴とする、請求項1又2記載の非水系二次電池負極用黒鉛材。

【請求項4】 ピッチにホウ素化合物を均一に溶解混合した後、繊維化し、次いで酸化性ガス中で不融化し、さらに不活性ガス中で500℃以上1200℃以下で炭化処理し、次いで平均粒径10～50μmに粉碎して炭素繊維ミルドとした後、不活性ガス中で2300℃以上の温度で黒鉛化処理することを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池負極用黒鉛材の製造方法。

【請求項5】 黒鉛化処理が、少なくとも窒素ガスが存在する不活性ガス中であることを特徴とする、請求項4記載の非水系二次電池負極用黒鉛材の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水電解液リチウム二次電池の負極用黒鉛材に関する。更に詳しくは、本発明の方法によって改良されたホウ素を含有するピッチ、特にメソフェーズピッチ系黒鉛繊維ミルドを用いた負極を有する非水電解液電池は、充放電容量が大きく、高エネルギー密度を有し、充放電サイクル特性に優れた特性を有する。

**【0002】**

【従来の技術】 一般にアルカリ金属を負極活物質に用いた電池は、高エネルギー密度、高起電力、非水電解液を用いるため作動温度範囲が広い、長期保存性に優れる、さらには軽量小型である等、多くの特長を持っているため携帯用電子機器電源をはじめとして、電気自動車や電力貯蔵用などの高性能電池としての実用化が期待されている。しかし、現状の試作電池はリチウム二次電池が本来有する特性を充分に発現しておらず、サイクル寿命、充放電容量、エネルギー密度とも不完全なものである。

【0003】 その大きな理由の一つは、用いられる負極にある。例えば、金属リチウムを負極に用いた場合、充電時に析出するリチウムが針状のデンドライトを形成し、正・負極間の短絡を起こし易くなり、サイクル寿命、安全性の観点で問題がある。また、リチウムの反応性が非常に高いために、負極表面が電解液の分解反応により変成されるため、反復使用によって電池容量の低下

が起こる問題もある。

【0004】 これらリチウムの二次電池における問題点を解決するために、種々の負極材の検討がなされている。例えば、リチウムを含む合金として、リチウム-アルミ、ウッド合金等を負極に用いることが検討されている。しかし、作動温度や充放電条件の違いにより結晶構造が変化するなど問題点を有していた。最近の開発動向は、専ら炭素系材料（黒鉛化の度合いで、炭素材と黒鉛材と区別される）を負極活物質に用いる検討が主流である。すなわち、充電時に生成するリチウムイオンを黒鉛層間に取り込み（インターカレーション）いわゆる層間化合物を形成することによりデンドライトの生成を阻止しようとする試みである。

【0005】 炭素材としては、比較的に低温（一般的に2000℃以下）で熱処理された石炭、コークス、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維等が検討されている。ところが、これら炭素材は黒鉛結晶子の大きさが小さく結晶の配列も乱れているため、充放電容量が不十分であり、充放電時の電流密度を高く設定すると電解液の分解を生じ、サイクル寿命が低下するなど多くの問題点を有していた。

【0006】 一方、現在、天然黒鉛、人造黒鉛などの黒鉛材料がリチウムイオン二次電池負極材の炭素材として最も注目され、検討されている。天然黒鉛にあっては、黒鉛化度が高い場合に、単位重量あたりの充放電可能容量は相当に大きいが無理なく取り出せる電流密度が小さく、また高電流密度での充放電を行うと充放電効率が低下するという問題があった。この黒鉛材としての人造黒鉛は、比較的に高温（一般的に2000℃以上）で熱処理されたもので、なかでも、特開平6-168725号公報に開示されているように、メソフェーズ系ピッチを出発原料とした炭素繊維の黒鉛化処理したものが、諸電池特性の測定結果から優れることが指摘されている。

【0007】 ところが、炭素系材料はその出発原料及び製造条件等に結晶子の大きさ、形状等多様であり、リチウムイオン二次電池用の炭素材料として最適に制御しているとはいえず、サイクル寿命、充放電容量の全てを満足するものは開発されていないのが現状である。また、ホウ素を使用する例としては、特開平6-333601号公報、特開平7-73898号公報には、CVD法により黒鉛層を構成する炭素原子の一部をホウ素原子で置換することによって、リチウムの充放電容量を大きく改善する試みが開示されている。しかし、この方法は特別の複雑な装置を要するとともに、その置換度を制御するのにかなり高度の技術を要し、工業レベルで実用化するのは困難である。

【0008】 昨今の携帯機器に対するさらなる小型化、高性能化、高寿命化の要望は高く、そのため機器の駆動源である二次電池に対してもさらに高エネルギー密度化への要求が強い。リチウムイオン二次電池においては、

この要求に応えるための必須条件は、両極の改善である。正極においては、より容量の高いニッケル酸化物の研究が盛んになされている。一方、負極材の主流である黒鉛系の炭素材においては、充放電容量が黒鉛化度と密接な関係があることが知られており、如何に黒鉛化度を高めるかが重要となる。

【0009】古くから、ホウ素は黒鉛化を進める元素として知られているが、特開平8-31422号公報、特開平8-306359号公報には、この観点から、上記炭素粉末あるいはピッチ系炭素繊維粉末にホウ素を添加して2500℃以上で黒鉛化処理することによりより黒鉛化度を高め容量を改善する方法が開示されている。しかし、この方法は炭素材にホウ素化合物を添加した後、2500℃以上の高温で熱処理するものであることから、本来黒鉛化に必要とする量以上にホウ素化合物を加える必要がある。さらに、その後の検討によると、上記の開示された方法では、窒化ホウ素や炭化ホウ素等のホウ素化合物が黒鉛材の表面に生成し、これらの化合物が、リチウムイオンのインターカレーションを阻害し、しかも導電性に劣るため、上記開示された黒鉛化方法では期待するほどの改善がなされないという課題を有している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の二次電池が未だ充放電容量が小さく、初期効率（初期放電量を初期充電量で除したもの）が低く、サイクル寿命が短い問題点を解決する負極用黒鉛材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記のような問題点を解決すべく炭素材料の構造に関し鋭意研究を行なった結果、ホウ素化合物を有効に利用した特定範囲の磁化率を有する黒鉛繊維ミルドが電池特性、特に容量の向上が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】すなわち、本発明は：

- ① ピッチとホウ素化合物との均質混合物を繊維化し、次いで酸化性ガス中で不融化し、さらに不活性ガス中で炭化処理し、次いで該炭化繊維を粉碎した後、黒鉛化処理して得たピッチ系黒鉛繊維ミルドであって、磁化率が $-5 \times 10^{-6}$  [emu/g] 以上である、非水系二次電池負極用黒鉛材を提供する。また、
- ② ①記載のピッチが熔融状態で実質的にメソフェーズ100%を示す易黒鉛化性ピッチである点にも特徴を有する。また、
- ③ ①、②記載の黒鉛材表面部分の窒化ホウ素含有量が10wt%以下である点にも特徴を有する。また、
- ④ ピッチにホウ素化合物を均一に熔融混合した後、繊維化し、次いで酸化性ガス中で不融化し、さらに不活性ガス中で500℃以上1200℃以下で炭化処理し、次

いで平均粒径10～50μmに粉碎して炭素繊維ミルドとした後、不活性ガス中で2300℃以上の温度で黒鉛化処理する、請求項1～3のいずれかに記載の非水系二次電池負極用黒鉛材の製造方法を提供する。また、

⑤ ④記載の黒鉛化処理が、少なくとも窒素ガスが存在する不活性ガス中である点にも特徴を有する。また、

【0013】以下、本発明を具体的に説明する。

(1) 黒鉛材を構成する原料：

(i) 原料ピッチ

本発明に用いる原料ピッチは、繊維化が可能であれば、石油系、石炭系等特に限定されるものではないが、熔融状態で光学的に異方性、すなわちメソフェーズ成分を含有するピッチで易黒鉛化性ピッチであることが望ましい。本発明は、黒鉛化を効率良く進めることを目的としており、この観点から易黒鉛化性ピッチが好ましい。また、繊維化し高度に配向させた黒鉛材、特にメソフェーズピッチ系の黒鉛繊維の電池容量が高いことより、メソフェーズ成分を含有するピッチが好ましく、特に熔融状態で実質的にメソフェーズ100%のピッチが、均質に繊維化する面からもより好ましい。

【0014】さらに、繊維化（後述）に当たって、常法の紡糸方法を使用する上で、紡糸用ピッチとしての軟化点が350℃以下、好ましくは250～330℃の範囲のものが望ましい。軟化点が350℃を越える場合、紡糸温度が高くなり、紡糸時にピッチの変質を生じる恐れがあり、またピッチとホウ素の均質な混合温度高くする点でも好ましくない。一方、軟化点が250℃未満の場合、不融化しにくい繊維となり易くあまり好ましくない。

【0015】(ii) ホウ素化合物

ホウ素化合物としては、ホウ素単体の他に、炭化ホウ素(B<sub>4</sub>C)、塩化ホウ素、ホウ酸、酸化ホウ素、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸銅、ホウ酸ニッケル及び三フッ化ホウ素-メタノール錯体(BF<sub>3</sub>・CH<sub>3</sub>OH)やボラン-ジメチルアミン錯体[BH<sub>3</sub>・HN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]等有機ホウ素化合物等が挙げられ、これらを少なくとも一種用いればよい。また、使用時のホウ素化合物はピッチと均一に混合できるように、より微細のものが望ましく、例えば平均粒径で100μm以下、好ましくは1.0～70μmとして用いることが望ましい。

【0016】(2) 熔融均質化

本発明の非水二次電池用高容量負極材を構成する黒鉛繊維ミルドの製造には、上記ピッチを熔融状態で、ホウ素化合物を均一に混合させることが重要である。

① 従来技術とその課題；

ホウ素化合物添加の効能を効率よく引き出すために、既に開示されている方法としては、

1)炭素材とホウ素化合物とを混合した後に黒鉛化処理するため、バルクな炭素材や炭素繊維の表面からのホウ素

のドーブとなり、均一な触媒黒鉛化が困難である。

2)さらに、黒鉛骨格中へのホウ素の固容量には限界があるため、上記方法では、限界量を固容させるためには、過剰なホウ素化合物を加える必要が発生する。

【0017】しかし、過剰のホウ素化合物の共存の結果、残存もしくは、生成した炭化ホウ素は、主に黒鉛化した粒子表面に残存、生成するためリチウムドーブ反応を阻害するばかりではなく、不導体であることから負極材内のインピーダンスを増大させ好ましくない。

3)また、ホウ素化合物を窒素存在下に熱処理を行うと、窒化ホウ素が生成する。この窒化ホウ素も炭化ホウ素と同様にリチウムドーブ反応を阻害するばかりか不導体であり好ましくない。

4)しかし、アルゴン中で熱処理することは、アルゴンのコストが窒素に比べて10倍程度することからも好ましくなく、窒素ガス存在中で熱処理できるならば大きな技術進歩である。

また、たとえアルゴン中で熱処理するとしても、商業レベルで大気中からアルゴン雰囲気完全に交換することは事実上不可能であり、窒素の含有が避けられない。

#### 【0018】② 作用機構；

以上のこれまでの欠点をブレイクスルーするためには、出願人らの検討によると、目的とする黒鉛繊維ミルドを得るためには、ホウ素化合物をピッチ、好ましくは溶融状態で実質的にメソフェーズ100%のピッチに加えた後、加熱溶融し、繊維化することが必須条件である。即ち、ホウ素化合物をピッチの段階で添加し均質混合することにより、

1)ホウ素化合物の添加量を必要最小限に低下でき、黒鉛化時に余分な炭化ホウ素の生成を防げる。

2)ホウ素化合物の表面は、ピッチで覆われるため窒素雰囲気下の黒鉛化において窒化ホウ素の生成をホウ素化合物の添加量等をコントロールすることで抑制できる。

#### 【0019】③ 溶融均質化；

ホウ素化合物をピッチに加えた後、加熱溶融する条件は、

(i) 雰囲気としては、ピッチの変性が生じないように、酸素ガスの存在しない窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下で行うことが必要である。特に、本発明の場合、窒素雰囲気下で行うことが処理費の面で望ましい。

#### 【0020】(a) 混合比；

1)本発明に係る黒鉛材は、E S C A (electron spectroscopy for chemical analysis) による表面部分の比率で、窒化ホウ素含有量が10wt%以下、特に5wt%以下であることが望ましい。窒化ホウ素の含有量が10wt%を超えると、リチウムイオンのインターカレーションが阻害され、また導電性も低下することから、放電容量および充放電効率が低下する。

2)このため、ピッチに対してホウ素化合物をホウ素原子添加率が0.5wt%~5wt%、好ましくは1wt

%~4wt%の割合で混合することが良い。ホウ素化合物のホウ素原子添加率が0.5wt%未満では炭素繊維の黒鉛化の促進効果が低く望ましくなく、また5wt%を越えると窒素雰囲気下の黒鉛化においてホウ素が炭素繊維の表面で多量のホウ素化合物を生成し窒化ホウ素の含有量が10wt%を超える恐れがあり、電池容量の低下を招くので望ましくない。更に、紡糸性が低下する点からも好ましくない。

【0021】(ii) 溶融条件：溶融温度は、ピッチの軟化点より70℃以上、好ましくは80℃~100℃高い温度が好ましい。ピッチを溶融するためには、溶融温度は軟化点以上とする必要があり、ホウ素化合物と均一に混合するためには粘度を低下させたほうが良く、軟化点より70℃以上高い温度とすることが好ましい。ただし、温度を必要以上に高くしても効果に差がなく費用が増し、さらに450℃以上では、ピッチがコーキングを起こし易く、炭化以降の黒鉛化が進みにくくなるので好ましくない。また、溶融時に攪拌等により充分に均一化することが好ましい。

#### 【0022】(3) 不融化繊維の製造

このような溶融均質化したホウ素化合物添加ピッチを、以下繊維化(紡糸)し、不融化した後に炭化して炭素繊維とする必要がある。

#### (i) 繊維化(紡糸)；

上記ピッチを紡糸する方法としては、特に限定されるものではなく、メルトスピニング、メルトブロー、遠心紡糸、渦流紡糸等種種の方法を使用することが出来るが、紡糸時の生産性や得られる繊維の品質の観点から、メルトブロー法が好ましい。また、メルトブロー法は、数十ボイズ以下の低粘度で紡糸し、かつ高速冷却することにより、黒鉛層面が繊維軸に平行に配列し易くなる利点もある。

【0023】この時の紡糸孔の大きさは、0.1mmφ以上0.5mmφ以下、好ましくは0.15mmφ以上0.3mmφ以下である。紡糸孔の大きさが0.1mmφ未満では、紡糸時目詰まりが生じ易く、また紡糸ノズルの制作が困難となり好ましくない。紡糸孔の大きさが0.5mmφを越えると、繊維径が25μ以上と大きくなり易く、かつ繊維径バラツキ易く品質管理上好ましくない。また、紡糸速度は生産性の面から毎分500m以上、好ましくは毎分1500m以上、さらに好ましくは毎分2000m以上である。

【0024】紡糸温度は、原料ピッチにより幾分変化するが、原料ピッチの軟化点以上でピッチが変質しない温度以下であれば良く、通常300℃以上400℃以下、好ましくは380℃以下である。なかでも、本発明に用いる炭素繊維は、数十ボイズ以下という低粘度で紡糸し、且つ、高速冷却することにより、黒鉛層面が繊維表面に開口しつつも、黒鉛層面が繊維円周状に沿った疑似オニオン層が繊維表層に形成された炭素繊維とすること

が好ましい。

【0025】(ii) 不融化；

ピッチ系炭素繊維を製造するためには、繊維化に引き続き不融化工程が必要である。この不融化方法としては、特に限定されるものではなく、二酸化窒素や酸素等の酸化性ガス雰囲気中で加熱処理する方法や、硝酸やクロム酸等の酸化性水溶液中で処理する方法、さらには、光やγ線等による重合処理方法も可能である。より簡便な不融化方法は、空気中で加熱処理する方法であり、その時の平均昇温速度は3℃/分以上、好ましくは5℃/分以上で、350℃程度まで昇温させながら加熱処理する。

【0026】(4) 炭化と粉碎（炭素繊維ミルドの製造）

炭素繊維を電池負極として用いるためには、黒鉛化処理の前に一定の粒度に調整（粉碎、分級等）することが望ましい。理論的には、黒鉛化処理後に一定の粒度に調整することも可能であるが、この場合、粉碎時の製品ロス分まで黒鉛化することになり、コストアップの要因となって好ましくないばかりか、活性な黒鉛表面が現れるため性能面からも好ましくない。このため、不融化後のピッチ繊維を、粒度調整に適した温度で、一度炭化することが必要となる。

【0027】(i) 炭化；

最も有利な方法は、不融化処理した繊維を、500℃～1200℃の温度範囲で不活性ガス中炭化処理した後、黒鉛化処理することである。500℃以下の場合には、黒鉛化処理時の収率が低く好ましくない。また、1200℃以上の場合には、粉碎時の歩留まりが低くなるばかりではなく、炭化コストの観点からも好ましくない。炭化処理は、上記温度範囲であれば、常法によって行えば良く、この際の昇温速度等のその他の炭化条件は特に限定されるものでない。なお、紡糸、不融化、炭化は連続して行うことが、熟ロスが少なく、工程が簡略化できるので望ましい。

【0028】(ii) 粒度調整：上記炭化処理後に常法により粉碎し、必要に応じ分級等で粒度調整する方法が好ましい。この粉碎には、高速回転ミル、ジェットミル、ディスクミル等が使用できる。炭素繊維ミルドを効率良く得るためには、上記方法に共通することであるが、例えばブレードを取り付けたローターを高速に回転することにより、繊維軸に対し直角方向に炭素繊維を寸断する方法が適切である。炭素繊維ミルドの繊維長（粒径）は、ローターの回転数、プレートの角度及びローターの周辺に取り付けられたフィルターの目の大きさ等を調整することによりコントロールすることが可能である。

【0029】なお、ミルド化にはボールミル、磨潰機等による方法もあるが、これらの方法によると繊維の直角方向への加圧力が働き、繊維軸方向への縦割れの発生が多くなり、また、これらの方法はミルド化に長時間を要するため、適切なミルド化方法とは言い難い。

1) また、粒度の調整程度は、一般に非水二次電池負極用黒鉛材として要求される粒度となるように調整すればよく、通常粒径が100μm以下で、平均粒径が10μm～50μm、好ましくは12μm～30μmの範囲にすることが要求される。

【0030】これは平均粒径が10μm未満となると活性な表面を持つ微細粒子が多くなり、電解液の分解が激しくなり、初回の充放電効率が低下し、サイクル特性も低下し好ましくない。また、平均粒径が50μmを越えると、シート化時に厚みむらを引き起こしたり、短絡の原因となる70μm以上の粒径の材料が増加し、また、電池への材料の充填密度が上げられない（容積当たりの電池容量が低下する）ので好ましくない。上記平均粒径は、レーザー回折方式による粒度分布から算出される。

【0031】2) また、本発明の炭素繊維ミルドのアスペクト比（繊維の直径に対する長さの比）が1以上30以下、好ましくは1以上20以下であることが望ましい。アスペクト比が30を越えると、すなわち繊維長の比較的長い繊維を用いると、嵩密度が低くなり容積当たりのエネルギー密度が小さくなりかつ、正、負極の短絡の原因ともなり好ましくない。また、アスペクト比が1未満になると、繊維軸方向への縦割れを生じる繊維が多くなり好ましくない。上記アスペクト比は、得られた炭素繊維ミルドの抜き取り個数100個の値の平均値で表す。上記平均粒径とアスペクト比の観点から、炭素繊維の直径としては、ミルド化時及び黒鉛化処理時の体積減少も考慮し、4μm以上25μm以下が好ましい。

【0032】3) また、ピッチ繊維の直径は、この直径に対するホウ素化合物粒子の平均粒径の比が、1/3以下、好ましくは1/4以下であるように設定されることが望ましい。上記比が1/3を超えると、熔融ピッチ中に分散するホウ素化合物粒子の粒径が大きくなり成りすぎ、紡糸途中の繊維が、この粒子を含む部分で切断され易く、円滑な紡糸できなくなる恐れがある。

【0033】(5) 黒鉛化：

(i) 黒鉛化処理；

通常、黒鉛化は非酸化性雰囲気、例えば、窒素、アルゴン等の不活性雰囲気下2000℃以上で行われる。一方、二次電池負極用黒鉛材料は、リチウムを受容する量、すなわち電池容量が黒鉛化度とほぼ比例関係にあることから、出来るだけ黒鉛化度を高くすること、すなわち黒鉛化の温度を高くすることが要求される。しかし、現状、商業ベースにおいて、黒鉛製ヒーターによる抵抗加熱方式では、2800℃を超える黒鉛化温度は、黒鉛製ヒーターが昇華したり、ヒーターの抵抗部での不均一性による放電損傷が発生するため、非常に困難な状況にある。

【0034】商業ベースで、高黒鉛化された黒鉛材の大量生産に向けた焼成（黒鉛化）方法として、電極材製造に用いられている方法がある。すなわち、黒鉛化炉とし



ては、被焼成物を炉内にセットし周辺をコークスでカバーし、両端に設置された電極から直流電流を印加する、いわゆるアチソンタイプ炉（例えば；「新炭素工業」P38 近代編集社発行）がその代表として挙げることができる。このタイプの炉は、コークスが抵抗体となり発熱するため焼成の都度発熱体を交換、調整することが出来るメリットがあり、3000℃程度の焼成までも可能となる。この場合、被焼成物は、黒鉛製の容器に入れて炉内に設置することが好ましい。

【0035】この際、通常、容器内は大気雰囲気となり、容器内に残存する酸素は炉の温度が昇温する際、被焼成物中の炭素と反応し消費され、やがては窒素を主体とする非酸化性ガス中で黒鉛処理されることとなる。従って、アチソン炉を用いて、既に開示されているホウ素を添加する方法で、黒鉛材を製造する時は、ホウ素化合物と窒素との反応により窒化ホウ素化合物が生成することになり好ましくなかった。

【0036】また、アチソン炉方式において、容器内を完全にアルゴン雰囲気にすることは現実的には不可能である。このように、アチソン炉方式においては、黒鉛化時に窒素ガスの存在が避けられないため、ホウ素の存在下での黒鉛化は、窒素とホウ素化合物の直接接触を避けつつ黒鉛化を行う方法が電池の性能面で好ましい。このため、本発明の黒鉛化方法はホウ素の使用量が少なく、かつ、ほとんどが炭素材料内部に均一に分散されていることより、アチソン炉方式における黒鉛化にも採用することができる。また、他の黒鉛化方法においても同様に、黒鉛化時の不活性雰囲気として、安価な窒素ガスを主体とできる面でも、本発明は好ましい。

【0037】(ii) 黒鉛化温度：また、本発明者の研究によると、ホウ素を添加した炭素繊維は、ホウ素化合物の作用の原理は不明であるが、ホウ素化合物の融点（ホウ素の融点は2080℃、炭化ホウ素の融点は2450℃）近辺の温度から、黒鉛化をより促進させる効果、及び電池負極材とした時の充放電容量を増加させる等の効果が得られている。これらを勘案して、黒鉛化温度は2300℃以上、好ましく2400℃以上、3000℃以下が望ましい。

【0038】(iii) 黒鉛化度：本発明の黒鉛繊維ミルドの構造は、X線回折による黒鉛層間距離（ $d_{002}$ ）が0.338nm以下、好ましくは0.336nm以下、C軸方向の結晶子の大きさ（ $L_c$ ）が35nm以上、好ましくは45nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ（ $L_a$ ）が50nm以上、好ましくは60nm以上且つ（101）回折ピークと（100）回折ピークのピーク比（ $P_{101}/P_{100}$ ）が1.0以上である。これらは、それぞれ炭素材料の黒鉛化の度合いを表す指標であり、すべてにおいて満足することが電池の性能を向上させる上で要求される。炭素材料の構造を規定するのに用いた種々のX線パラメータを簡単に説明する。

【0039】ここで、X線回折法とは、 $CuK\alpha$ をX線源、標準物質に高純度シリコンを使用し、炭素繊維等に対し回折パターンを測定するものである。そして、その002回折パターンのピーク位置、半値幅から、それぞれ黒鉛層間距離 $d_{(002)}$ 、C軸方向の結晶子の大きさ $L_c$ （002）、及び110回折パターンのピーク位置、半値幅からa軸方向の結晶子の大きさ $L_a$ （110）を算出する。算出方法は学振法に基づき算出する。101/100のピーク比の測定は、得られた回折線図にベースラインを引き、このベースラインから101（ $2\theta \approx 44.5^\circ$ ）、100（ $2\theta \approx 42.5^\circ$ ）の各ピークの高さを測定し、101の回折ピーク高さを100回折ピーク高さで除して求める。

【0040】(5) 黒鉛材の磁化率：

1) ホウ素は黒鉛化を進める元素として古くから認知されており、ホウ素の添加量や処理温度とX線パラメータの関係は種々報告されている。

また、ホウ素が黒鉛骨格へ置換出来るいわゆる雇用量は最大2～3atom%といわれている〔小林和夫、炭素 1987（No. 128）2、C. E. Lowell、J. Am. Ceram. Soc. 50、142（1967）〕。しかし、ホウ素化合物は黒鉛化を進めるばかりではなく、ホウ素自体が電子吸引性元素であるため、非水二次電池の負極材とした時、取り込まれたりリチウムを安定化する働きがあることから、黒鉛骨格をホウ素で置換した黒鉛材料が好ましい。

【0041】2) 炭素とホウ素化合物を反応させた時、ホウ素が黒鉛骨格内に置換されているかどうかは単に元素分析をするだけでは不十分である。すなわち、単に黒鉛粉末の表面に炭化ホウ素の形態で存在したり、あるいは黒鉛層間にトラップされているだけの場合もあるからである。このような場合は、非水二次電池の負極材としてはリチウムの挿入や導電性の観点からむしろマイナスとなる。

3) 黒鉛骨格に有効的にホウ素が置換されているかは、磁化率を測定することが最も好ましい。炭素繊維に関する磁化率の測定は、J. W. McClureらが既に報告している（Carbon 20、373（1982））方法で測定することが出来る。特に、ホウ素をドープした場合は磁化率が絶対値として小さくなるので、測定精度を高めるために超伝導量子干渉素子（SQUID）を使って測定することが好ましい。上記方法により0.5Tの磁場中で50～310Kの温度範囲で磁化率を測定することによりホウ素が黒鉛骨格内に有効的に取り込まれているか判断することが可能である。

【0042】4) また、本発明者は、炭素繊維ミルドに炭化ホウ素を添加し、アルゴンガス雰囲気中で3000℃で黒鉛化した黒鉛材を上記方法で測定した結果を既に発表している（Appl. Phys. Lett. 69（3）430）。

5) これを踏まえた発明者の検討によると、非水2次電池用負極材に最適な材料とは、磁化率が $-5 \times 10^{-6}$  [emu/g] 以上（本発明では、負の場合は絶対値が小さくなる方向を指す）、好ましくは $-4.5 \times 10^{-6}$  [emu/g] 以上であることが好ましい。

【0043】図1に示すようにホウ素をドーブしない（比較例1等）従来の炭素材料が $-6 \times 10^{-6}$  [emu/g] 以下の絶対値が大きな負の値を示し、かつ測定温度が低下するとともに磁化率の絶対値が大きくなる傾向が認められる。このことはJ. W. McClureら報告している結果と良く一致する。一方、ホウ素をドーブした（実施例1等）材料は、従来の炭素材料に比べるとその絶対値は小さく且つほとんど温度依存性を示さない。

【0044】(6) 本発明の黒鉛繊維ミルドをリチウム電池負極材とする電池特性：

1) 通常、黒鉛化した粒子表面には電解液との反応性の高い高配向したエッジが露出する。このために、電解液の分解反応が高く、初期効率が著しく低下してしまう。また、その後のサイクル特性も電解液分解により生成した被膜により負極インピーダンスが高く放電容量が減少する傾向を示す。従って、本発明においても、電気液との反応性の高い高配向したエッジが露出しないようにした後、炭化、黒鉛化する必要がある。

【0045】2) 本発明による黒鉛材は、炭化時の昇温過程でホウ素原子が炭素内に拡散し、配向が乱されており、黒鉛化後の粒子表面には電解液との反応性の高い高配向したエッジが露出しにくいために、初期効率が高く、サイクル特性に優れるものと思われる。

3) また、均一で適度にドーブしたホウ素原子は、炭素繊維内部で黒鉛化を促進する作用を持ち、高黒鉛化を達成するため、放電容量が高くなる。

4) 該黒鉛繊維ミルドは、ホウ素原子が一部黒鉛化炭素原子との置換が起るために、充電時の充電電位が30～50mV低電位側にシフトし、充電されやすくなる。このことは、急速充電、或いは低温時の充電時に起こる過電圧状態でも充電がスムーズに進行し、リチウムイオン電池負極特性に優れた特性を発揮する。

【0046】(7) リチウムイオン二次電池用負極材：

1) 本発明により得られた黒鉛繊維ミルドは、ポリエチレンやポリテトラフルオロエチレン等のバインダーを添加し、負極とするに好適な形状、例えばシート又は板状に加圧ロール成形した後、対極にリチウム金属を用いて還元処理を行うことによって容易に高性能な負極とすることができる。このようにして作られた黒鉛繊維ミルドからの負極は、単位体積当たりの容量が大きく、電池の小型化に好適である。

【0047】2) また、本発明による黒鉛繊維ミルドを負極に用い、リチウムイオン二次電池を作成する場合には、電解液としてはリチウム塩を溶解し得るものであれ

ばよいが、特に非プロトン性の誘電率が大きい有機溶媒が好ましい。上記有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、アセトニトリル、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができる。これらの溶媒を単独あるいは適宜混合して用いることが可能である。

【0048】3) 電解質としては、安定なアニオンを生成するリチウム塩、例えば、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、六塩化アンチモン酸リチウム、六フッ化アンチモン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)等が好適である。また、リチウムイオン二次電池の正極としては、例えば、酸化クロム、酸化チタン、酸化コバルト、五酸化バナジウム等の金属酸化物や、リチウムマンガン酸化物(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)、リチウムコバルト酸化物(LiCoO<sub>2</sub>)、リチウムニッケル酸化物(LiNiO<sub>2</sub>)等のリチウム金属酸化物；硫化チタン、硫化モリブデン等の遷移金属のカルコゲン化合物；及びポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリピロール等の導電性を有する共役系高分子物質等を用いることが出来る。

【0049】4) これらの正極と負極との間に合成繊維製又はガラス繊維製の不織布、織布やポリオレフィン系多孔質膜、ポリテトラフルオロエチレンの不織布等のセパレータを設ける。また、従来の電池と同様に集電体を使用することができる。負極集電体としては、電極、電解液等に電気化学的に不活性な導体、例えば銅、ニッケル、チタン、ステンレス鋼などの金属を板、箔、棒の形態で使用できる。

5) 本発明の二次電池は、前記セパレータ、集電体、ガasket、封口板、ケース等の電池構成要素と本発明の特定の負極を用い、常法に従って円筒型、角型或いはボタン型等の形態のリチウムイオン二次電池に組立てることができる。

【0050】

【実施例】本発明は、下記の実施例により具体的に説明されるが、これらは本発明の範囲を制限しない。

(実施例1) 軟化点280℃で100%光学的に異方性の石炭系メソフェースピッチ97gに平均粒子径1.7μmの炭化ホウ素を3g（ホウ素原子添加率2.36wt%）加え、窒素雰囲気下で350℃で1時間攪拌均質混合化した後、幅3mmのスリットの中に直径0.2mmφの紡糸孔を一行に1500個有する口金を用い、スリットから過熱空気を噴出させて、熔融ピッチを牽引して平均繊維径13μmのピッチ繊維を製造した。ピッチの噴出量1000g/分、ピッチ温度340℃、加熱空気温度350℃、加熱空気圧力0.2kg/cm<sup>2</sup> Gであった。

【0051】紡出されたピッチ繊維を捕集部分が20メッシュのステンレス製金網で出来たベルトの背面から吸



引しつつベルト上に捕集した。この捕集したマットを空气中、室温から300℃まで平均昇温速度6℃/分で昇温して不融化处理を行なった。このようにして得られた不融化繊維を窒素中650℃で1時間熱処理した後常温に冷却し、ホウ素を均質に含有する炭素繊維を得た。該炭素繊維を、クロスフローミルにより、平均粒径が25μmになるようミルド化した後、窒素を10vol%含有するアルゴン中で2950℃で黒鉛化し黒鉛繊維ミルドを得た。

【0052】該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度をX線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3354$ 、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ ) = 100nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ ) = 100nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比 $P_{101}/P_{100} = 2.23$ であった。また、磁化率を0.5Tの磁場中で50K~310Kの範囲で測定したところ、 $-2.2 \times 10^{-6} [\text{emu/g}]$ でほぼ一定した値であった。該黒鉛繊維ミルド粉末5gを0.35gのPVDFに溶媒としてN-メチル2ピロリドンを加えたバインダーと混練し、スラリー状物を作成した後、銅箔上に塗布した。溶媒を乾燥除去後、加圧し80μmの厚さに成型し負極とした。

【0053】この負極に、陽極として金属リチウムを用い、エチレンカーボネート(EC):ジメチルカーボネート(DMC)を1:1に調整した混合炭酸エステル溶媒に、電解質として過塩素酸リチウム( $\text{LiClO}_4$ )を1モルの濃度で溶解させた電解液中で、充放電容量特性を測定した。測定は200mA/gの定電流充放電下で行い、放電容量は電池電圧が1.5Vに低下するまでの容量とした。20回の繰り返し測定の結果、初回の放電容量は354mAh/g、初回の充放電効率は94.3%であった。2回目の以降の放電容量は355mAh/g、充放電効率は100%を示した。

【0054】(実施例2)実施例1と同様にして軟化点273℃で100%光学的に異方性の石油系メソフェーズピッチに、ピッチに対して7.5wt%の重量比で平均粒径3μmの酸化ホウ素(ホウ素原子添加率2.36wt%)を加え、ピッチを加熱熔融下で均質混合した。このピッチを実施例1と同様に、繊維化、不融化、炭化、ミルド化、黒鉛化を行い、平均粒径が20μmの黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度を、X線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3352$ 、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ ) = 100nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ ) = 100nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比 $P_{101}/P_{100} = 2.21$ であった。

【0055】実施例1と同様にして磁化率を測定した結果、 $-1.8 \times 10^{-6} [\text{emu/g}]$ でほぼ一定した値であった。該黒鉛繊維ミルドを用い実施例1と同様にして、電極特性を測定したところ初回の放電容量は353

mAh/g、初回の充放電効率は94.6%であった。2回目の以降の放電容量は353mAh/g、充放電効率は100%を示した。

【0056】(実施例3)実施例2で用いた石油系ピッチをホッパーに投入し、一定量で押し出し機に投入した。この時ピッチに対して3.1%の重量比となる様に別のホッパーから押し出し機に平均粒径1.7μmの炭化ホウ素を精密投入し(ホウ素原子添加率2.36wt%)、押出機中でピッチを加熱熔融し、脱泡しつつ炭化ホウ素と均質混合し、紡糸機に加圧定量輸送した。実施例1と同様にして繊維化、不融化を行った後、1050℃で炭化し、その後、実施例1と同様に粉碎し、平均粒径が22μmの炭素繊維ミルドを得た。該炭素繊維をミルドを大気中で黒鉛ボックス中に充填し、黒鉛ボックスの周りをコークスで充填した後、両端に設置された電極板から通電することによりコークスを抵抗体として発熱させ黒鉛化处理を行い黒鉛繊維ミルドを得た。黒鉛化は、温度2850℃で10時間保持した後、自然放冷とした。

【0057】該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度を、X線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3356$ 、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ ) = 100nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ ) = 100nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比 $P_{101}/P_{100} = 2.1$ であった。実施例1と同様にして該黒鉛繊維ミルドの磁化率を測定した結果、磁化率は $-1.5 \times 10^{-6} [\text{emu/g}]$ とほぼ一定した値であった。また、該黒鉛繊維ミルドを用い、実施例1と同様にして電極特性を測定したところ、初回の放電容量は359mAh/g、初回の充放電効率は93.8%であった。2回目の以降の放電容量は357mAh/g、充放電効率は100%と優れた特性を示した。また、該黒鉛繊維ミルドの表面をESCA分析したところ、窒素存在下の黒鉛化处理にもかかわらず、繊維表面に窒化ホウ素と炭化ホウ素の存在は認められなかった。

【0058】(実施例4)実施例2とピッチに対する酸化ホウ素の添加量を、重量比で10.8wt%(ホウ素原子添加率を3.4wt%)に変更した以外同様にして得たミルド化炭素繊維を、窒素ガス中で黒鉛化し平均粒径23μmの黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維ミルドの磁化率を、実施例1と同様に測定したところ、50K~310Kの範囲で、 $-2.1 \times 10^{-6} [\text{emu/g}]$ とほぼ一定した値であった。該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度を、X線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3351$ 、C軸方向の結晶子の大きさ( $L_c$ ) = 100nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ( $L_a$ ) = 100nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比 $P_{101}/P_{100} = 2.32$ であった。また、得られた黒鉛材の表面をESCA分析したところ、窒化ホウ素含有量は、1wt%であった。該黒鉛繊維ミ

ルドを用い、実施例1と同様に負極を作製し、実施例1と同様にして電極特性を測定したところ、初回の放電容量は355mAh/g、初回の充放電効率は94.6%であった。また、2回目の以降の放電容量は355mAh/g、充放電効率は100%を示した。

【0059】(実施例5) 実施例2とピッチに対するホウ素の添加を、炭化ホウ素とし、重量比で6.4wt% (ホウ素原子添加率を5.0wt%) に変更した以外同様にして得たミルド化炭素繊維を、窒素ガス中で3000℃で黒鉛化し平均粒径22μmの黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維ミルドの磁化率を、実施例1と同様に測定したところ、50K~310Kの範囲で、 $-2.7 \times 10^{-6}$  [emu/g] とほぼ一定した値であった。該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度を、X線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3348$ 、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc) = 100nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ(La) = 100nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比  $P_{101}/P_{100} = 2.6$  であった。また、得られた黒鉛材の表面をESCA分析したところ、窒化ホウ素含有量は、8wt%であった。該黒鉛繊維ミルドを用い、実施例1と同様に負極を作製し、実施例1と同様にして電極特性を測定したところ、初回の放電容量は355mAh/g、初回の充放電効率は92.6%であった。また、2回目の以降の放電容量は357mAh/g、充放電効率は100%を示した。

【0060】(比較例1) 炭化ホウ素を用い無いこと以外は実施例2と同様にしてピッチを、繊維化し不融化し、750℃で炭化処理し炭素繊維を得た。その後常法によりミルド化した後、アルゴン雰囲気下で3100℃で黒鉛化処理し黒鉛繊維ミルドを得た。該黒鉛繊維ミルドの黒鉛化度をX線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3364$ 、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc) = 40nm、a軸方向の結晶子の大きさ(La) = 60nm、(101)回折ピークと(100)回折ピーク

クのピーク比  $P_{101}/P_{100} = 1.19$  であった。

【0061】得られた黒鉛繊維ミルドの磁化率を実施例1と同様に測定したところ、310Kの温度で $-6.5 \times 10^{-6}$  [emu/g] であり、温度の低下と共にその絶対値は増加する傾向が見られた。80Kから310Kの磁化率の測定結果を実施例3の測定結果と合わせ図1に示した。また、該黒鉛繊維ミルドを用い実施例1と同様に電極特性を測定したところ、初回の放電容量は305mAh/g、初回の充放電効率は91.4%であった。2回目の以降の放電容量は302mAh/g、充放電効率は100%であり、実施例に比べて容量の小さいものであった。

【0062】(比較例2) 比較例1で作製した650℃で炭化し粉碎した炭素繊維ミルドに、ミルドに対して7%の重量比で炭化ホウ素を添加した後、実施例3と同様にして2850℃で10時間黒鉛化処理を行った。該黒鉛材の黒鉛化度をX線回折で測定すると、黒鉛層間距離 $d_{002} = 0.3354$ 、C軸方向の結晶子の大きさ(Lc) = 100nm以上、a軸方向の結晶子の大きさ(La) = 100nm以上、(101)回折ピークと(100)回折ピークのピーク比  $P_{101}/P_{100} = 2.21$  であった。

【0063】得られた黒鉛繊維ミルドの磁化率は磁化率は310Kの温度で $-3.0 \times 10^{-6}$  [emu/g] であった。また、該黒鉛繊維ミルドを用い実施例1と同様に測電極特性を定したところ、初回の放電容量は320mAh/g、初回の充放電効率は92.0%であった。2回目の以降の放電容量は315mAh/g、充放電効率は100%であり、実施例に比べて容量の小さいものであった。該黒鉛繊維ミルドの表面をESCA分析したところ、繊維表面に窒化ホウ素と炭化ホウ素の存在が認められた。表面部分の窒化ホウ素含有量は、20wt%であった。

【0064】以上の結果を以下の表1~2にまとめた。  
【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
原料ピッチ	石炭系メフェ -ピッチ	石油系メフェ -ピッチ	石油系メフェ -ピッチ	石油系メフェ -ピッチ	石油系メフェ -ピッチ
ホウ素化合物	炭化ホウ素	酸化ホウ素	炭化ホウ素	酸化ホウ素	炭化ホウ素
ホウ素原子添加率 (wt%) (対原料ピッチ)	2.36			3.4	5.0
黒鉛化雰囲気	10vol%窒素含有アルゴン中		大気中	窒素中	窒素中
黒鉛化温度 (°C)	2950		2850	2950	3000
磁化率 ( $\times 10^{-6}$ emu/g) (温度範囲)	-2.2 (50-310K)	-1.8 (50-310K)	-1.5 (50-310K)	-2.1 (50-310K)	-2.7 (50-310K)
X線回折 d <sub>002</sub> (nm) L <sub>c</sub> (nm) L <sub>a</sub> (nm) P <sub>101</sub> / P <sub>100</sub> 比	0.3354 100以上 100以上 2.23	0.3352 100以上 100以上 2.21	0.3356 100以上 100以上 2.1	0.3361 100以上 100以上 2.32	0.3348 100以上 100以上 2.6
ESCA分析黒鉛材表面部 窒化ホウ素含有量 (wt%)	— (測定せず)	— (測定せず)	検知せず	1	8
負極特性 初期放電容量 (mAh/g) 初期充放電効率 (%) 2回目放電容量 (mAh/g) 2回目放電効率 (%)	354 94.3 356 100	353 94.6 353 100	359 93.8 357 100	355 94.6 355 100	355 92.6 357 100

【0065】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2
原料ピッチ	石油系メソフェーピッチ	石油系メソフェーピッチ
ホウ素化合物	—	炭化ホウ素
ホウ素化合物添加率 ホウ素原子添加率(wt%) (対炭素繊維ミルド)	—	7.0 5.5
黒鉛化雰囲気	アルゴン中	大気中
黒鉛化温度(℃)	3100	2850
磁化率( $\times 10^{-6}$ emu/g) (温度範囲)	-6.6 (310K)	-3.0 (310K)
X線回折 d <sub>002</sub> (nm) L <sub>c</sub> (nm) L <sub>a</sub> (nm) P <sub>101</sub> / P <sub>100</sub> 比	0.3346 40 60 1.19	0.3354 100以上 100以上 2.21
ESCA分析黒鉛材表面部 窒化ホウ素含有量(wt%)	— (測定せず)	20
負極特性 初期放電容量 (mAh/g) 初期充放電効率(%) 2回目放電容量 (mAh/g) 2回目放電効率(%)	305 91.4 302 100	320 92.0 315 100

## 【0066】

【発明の効果】本発明により、放電容量が大きく、且つ初回充放電効率が高く、且つ繰返し充放電特性に優れた非水電解液系リチウム二次電池用負極に適した、黒鉛繊維ミルドを安価に提供することを可能にした。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3及び比較例1の黒鉛材の磁化率の測定結果を示すグラフである。

【図1】

